#### JP5279814

## SINTERED ALLOY AND METHOD OF MAKING SAME

Patent number:

JP5279814

Publication date:

1993-10-26

Inventor:

ITO YOSHIAKI, TAKAGI SETSUO

Applicant:

SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

Classification:
- international:

C22C33/02; C22C38/00; C22C38/18; C22C33/02; C22C38/00;

C22C38/18; (IPC1-7): C22C38/00; C22C33/02; C22C38/18

- european:

Application number: JP19920077652 19920331 Priority number(s): JP19920077652 19920331

Report a data error here

#### Abstract of JP5279814

PURPOSE:To provide a sintered alloy as material for wear resistant parts excellent in seisure resistance, heat resistance, and oxidation resistance as well as in wear resistance. CONSTITUTION:The wear resistant sintered alloy has a composition consisting of, by weight, 10-27% chromium, 0.1-1.0% nitrogen, <=0.2% carbon, and the balance iron with inevitable impurities. Nitrogen is contained in a solid solution and a Cr2N precipitated phase. The sintered alloy contains the Cr2N precipitated phase in a matrix by >=5% area ratio. The ratio of the density of the sintered alloy to the theoretical density is regulated to >=80%. The starting material for this sintered alloy is prepared in the form of an iron-chromium alloy powder containing 10-27% chromium. By heating the sintered compact in a nitrogen atmosphere, nitrogen is uniformly infiltrated into the whole alloy and, as a result, nitrogen can be allowed to enter into solid solution in the alloy.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279814

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51) Int. C.1.5

識別記号

FΙ

技術表示箇所

C 2 2 C 38/00

304

33/02

38/18

В

庁内整理番号

審査請求 未請求 請求項の数4

(全7頁)

(21)出願番号

特願平4-77652

(22)出願日

平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 伊藤 嘉朗

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電

気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 高木 節雄

福岡県大野城市大城5丁目14番23号

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

## (54) 【発明の名称】焼結合金およびその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 耐摩耗性とともに耐焼き付き性、耐熱性、耐酸化性に優れた耐摩耗部品の材料としての焼結合金を提供する。

【構成】 耐摩耗性焼結合金は、クロムを10重量%以上27重量%以下、窒素を0.1重量%以上1.0重量%以下、炭素を0.2重量%以下含有し、残部が鉄と不可避的不純物とからなる。窒素は固溶体とCr2N析出相に含まれて存在している。焼結合金はCr2N析出相をマトリックス中に5%以上の面積比率で含有している。焼結合金の密度の理論密度に対する比は80%以上である。この焼結合金の出発原料はクロムを10重量%以上27重量%以下含有する鉄ークロム系合金粉末として準備される。焼結体を窒素雰囲気中で加熱することにより、窒素は合金全体に均一に浸入し、窒素を合金中に固溶させることができる。

2

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロムを10重量%以上27重量%以下、窒素を0.1重量%以上1.0重量%以下、炭素を0.2重量%以下含有し、残部が鉄と不可避的不純物とからなり、前記窒素は固溶体とCr2N析出相に含まれて存在しており、前記Cr2N析出相をマトリックス中に5%以上の面積比率で含有しており、理論密度に対する比が80%以上である密度を有することを特徴とする、焼結合金。

【請求項2】 潤滑性を有する相を前記マトリックス中 10 に1%以上10%以下の面積比率でさらに含有している、請求項1に記載の焼結合金。

【請求項3】 セラミックス、金属間化合物および合金からなる群より選ばれた少なくとも1種以上からなる硬質相を前記マトリックス中に5%以上25%以下の面積比率でさらに含有している、請求項1に記載の焼結合金。

【請求項4】 クロムを10重量%以上27重量%以下 含有する鉄ークロム系合金粉末を準備する工程と、 前記鉄ークロム系合金粉末を所定の形状に成形し、成形 20 体を得る工程と、

前記成形体を真空または非酸化性の雰囲気中で焼結し、焼結体を得る工程と、

前記焼結体を窒素雰囲気中で加熱する工程とを備えた、焼結合金の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【産業上の利用分野】この発明は、焼結合金およびその 製造方法に関し、特に耐摩耗性を必要とする機械構造用 部品の材料としての焼結合金およびその製造方法に関す 30 るものである。

## [0002]

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】粉末を出発原料とする耐摩耗性焼結合金においては、混合技術をもちいて通常の溶解法では得られない相を比較的自由に作り出すことができる。そのため、耐摩耗性焼結合金は耐摩耗部品の材料として注目され、すでに多くの部品に使用されてきた。このような耐摩耗性焼結合金は、低合金鋼や純鉄の粉末に種々の合金元素粉末、硬質粉末、潤滑粒子等を適当に配合し焼結することによって得もれる。また、液相焼結を利用したFe-Cr-C系、ハイス系材料が耐摩耗性焼結合金の一例として挙げられる。

【0003】しかしながら、これらの耐摩耗性合金からなる部材に対して摺動する相手側の部品は一般に鋼で作られている。この鋼は通常、炭素または炭化物によって強化されることにより、耐摩耗性を有する。これらの鋼からなる相手側の部品と摺動する耐摩耗部品は焼き付き、凝着の観点から、鋼と基本的に異なる組成を有する合金からなるのが望ましい。ところが、経済性、強度、

熱膨張係数の観点から、炭素、炭化物によって強化された鉄合金が耐摩耗部品の材料として選ばれることが多かった。

【0004】また、粉末冶金法によれば、通常の溶解鋳造法に比べて合金設計の自由度が高い。そのため、潤滑性の粒子を添加することによって、上述の凝着の現象はある程度防止され得る。しかしながら、この潤滑性の粒子は基本的に介在物として存在するので、強度の低下や疲労クラックの起点となり得る。そのため、耐熱性が劣化するので、その添加量は自ずと制限される。

【0005】このような経緯から、従来より炭化物に代わって窒化物を形成することにより、良好な耐摩耗性を備えた鉄合金を得るという考え方がある。その代表例は窒化処理を鉄合金に施すことである。

【0006】窒化処理は、一般に溶解鋳造法で作製した合金に熱処理を施すことによって表面より窒素を浸透させることである。しかしながら、この方法は表面処理であるので、表層の一部が窒化処理されるだけである。すなわち、表層の一部だけに窒素が浸入し、表層のみが硬化する。合金全体が窒化されていないので、摩耗が進行するに従って表層の硬化部分が削られてなくなると、急速に軟化し、耐摩耗性が劣化する。

【0007】この問題を解決するためには、材料全体に多量の窒素を均一に含有させることが必要となる。しかしながら、一般の溶解鋳造法によって窒素を均一に多量に含む鉄合金を製造することは不可能である。すなわち、溶解時に加圧窒化して、多量の窒素を溶解させても、溶解した窒素は凝固時にガスとして放出され、巣の多い不健全なインゴットが製造される。

【0008】特公昭54-35848号公報には、粉末 冶金法を用いてFe-Cr-C合金(Cr:1~6重量 %)を製造し、その合金に塩浴室化処理またはイオン窒 化処理を行なう耐摩耗性の鉄系焼結合金成形品を製造す る方法が開示されている。しかしながら、この合金にお いても、その公報の第1図から明らかなように硬化して いるのはごく表層部に限られている。

【0009】また、特開平3-207837号公報には、粉末冶金法を用いて製造された鉄系焼結集電摺動材料が開示されている。この材料においては、耐摩耗性を向上させるためにCr-NまたはCr-Cが添加されている。しかしながら、この材料のマトリックスは良好な電気伝導性を得るために浸入型の窒素や炭素を固溶しない軟質のものである。

【0010】そこで、この発明の目的は上述のような問題点を解決するとともに、耐摩耗性だけでなく、耐焼き付き性、耐熱性に優れた焼結合金およびその製造方法を提供することである。

## [0011]

【課題を解決するための手段】この発明に従った合金組 50 成の基本思想は、比較的安価な鉄をベース金属とするこ

とによって、経済性と、摺動する相手側の部材との熱膨 張係数のミスマッチという2つの問題を解決し、なおか つ窒化物を形成しやすい合金元素を添加することによっ て、従来の鉄合金における炭素、炭化物の代わりに窒 索、窒化物によって鉄マトリックスを強化させることで ある。そのような合金を製造するために、本発明の製造 方法においては粉末冶金法が用いられる。出発材料とし て粉末を用いれば、その体積が非常に小さいために窒化 処理によっても粉末の中心まで均一に窒素を含有させる ことが可能である。しかしながら、窒素を含有する粉末 10 は著しく硬化してしまい、粉末冶金法の特徴である金型 による部品成形を不可能にする。この問題を解決するた めに、本願発明者らは焼結体の開気孔を利用して内部ま で均一にかつ多量の窒素を固溶させることができること を見いだした。すなわち、所定量のクロムを含む鉄合金 の粉末の成形体を真空中または非酸化性雰囲気中で焼結 した後、その焼結体をさらに窒素雰囲気中で加熱するこ とにより、窒素を焼結体の内部まで均一に固溶させるこ とができることを本願発明者らは見いだした。このよう にして、溶解鋳造法では得られない新しい焼結合金を製 20 造することができた。

【0012】この発明に従った焼結合金は、クロムを10重量%以上27重量%以下、窒素を0.1重量%以上1.0重量%以下、炭素を0.2重量%以下含有し、残部が鉄と不可避的不純物とからなり、窒素は固溶体とCr2N析出相に含まれて存在しており、Cr2N析出相をマトリックス中に5%以上の面積比率で含有しており、理論密度に対する比が80%以上である密度を有することを特徴とするものである。

【0013】好ましくは、上記焼結合金は、潤滑性を有する相をマトリックス中に1%以上10%以下の面積比率でさらに含有している。また、好ましくは、上記焼結合金は、セラミックス、金属間化合物および合金からなる群より選ばれた少なくとも1種以上からなる硬質相をマトリックス中に5%以上25%以下の面積比率でさらに含有している。

【0014】この発明に従った焼結合金の製造方法においては、クロムを10重量%以上27重量%以下含有する鉄ークロム系合金粉末を準備し、その合金粉末を所定の形状に成形し、得られた成形体を真空中または非酸化 40性雰囲気中で焼結し、得られた焼結体を窒素雰囲気中でさらに加熱する。

#### [0015]

【発明の作用効果】この発明においては、鉄-クロム系合金粉末を出発原料として用いて焼結する。得られた焼結体をさらに窒素雰囲気中で加熱することにより、焼結体中に存在する開気孔を利用してその雰囲気中の窒素を焼結合金全体に均一に浸入させる。このようにして、Fe‐Cr-N系の均一合金を作製することによって、その内部まで窒素を多量に含有する合金の製造を可能にす 50

る。

【0016】この焼結合金に含まれる窒素は、室温で粉末中に含まれていたクロム元素と結合してクロム窒化物(Cr2N)として析出する。このクロム窒化物の硬度は高く、良好な耐摩耗性、特に鉄合金に関して良好な耐焼き付き性を示す。

【0017】出発原料としての鉄合金粉末中に含まれる合金元素は窒素との親和力の高い元素であればどれでもよい。これらの元素としては、具体的にはCrの他にA1、Ti、Zr、V、Siなどがある。しかしながら、Cr以外のこれらの元素は一般に粉末製造時に酸化しやすいという性質を有する。一旦、これらの合金元素が酸化してしまうと、酸化物の方が窒化物よりも熱力学的に安定なので、再び、これらの合金元素の窒化物を形成することはできない。また、粉末製造時の酸化を防止するために不活性ガスによるガスアトマイズ法を用いて、これらの合金元素を含む鉄合金粉末を製造する手段も存在するが、経済性や成形性の問題のために、実際には経済的にこれらの合金元素を含む焼結部品を製造することは不可能である。

【0018】クロム元素は上記の元素の中では比較的酸化しがたいため、合金粉末の製造が容易である。また、クロム元素を多量に添加しても固溶硬化の程度は低いので、得られた合金粉末を金型によって成形することができる。さらに、クロム元素は高温での耐酸化性、耐熱性を改善するように作用する。

【0019】この発明の焼結合金においてはクロムの添加量は10重量%以上27重量%以下であることが必要である。その理由は、10重量%未満では窒素雰囲気中での加熱処理時において焼結体中に固溶する窒素量が少なくなり、析出相としてのクロム窒化物の量も少なくなる。したがって、良好な耐摩耗性を得るためには、少なくとも10重量%以上のクロムを添加することが必要である。また、クロムの添加量が27重量%を越えると、得られる焼結体の硬度の増加が少なく、クロム量の増加による製造コスト増加に見合う効果は得られない。

【0020】この発明の焼結合金においては窒素の含有量は0.1重量%以上1.0重量%以下である。窒素の含有量が0.1重量%未満では、硬化の主因子である窒素の量が少なく、充分な耐摩耗性が得られない。窒素の含有量が1.0重量%を越える場合には、窒化処理に著しく長い時間を必要とするにもかかわらず、それに見合う耐摩耗性の向上は得られない。

【0021】この発明の焼結合金においては炭素の含有量は0.2重量%以下であることが必要である。焼結体中に炭素が0.2重量%を越えて存在すると、炭素はクロム元素と結びついてクロム炭化物を形成する。このクロム炭化物は、本発明の焼結合金の耐焼き付き性を劣化させるとともに耐食性をも低下させる。

【0022】より好ましい耐焼き付き性、耐摩耗性を有

するためには、焼結体中に存在するクロム窒化物粒子は  $1\sim20\,\mu$ mの大きさであることが望ましい。さらに耐摩耗性を向上させるためには、金属間化合物、セラミックス、硬質合金の粒子を添加すればよい。添加する粒子の材料としては、耐摩耗部品と摺動する相手側の部材に応じて、SiC、Al2O3、SiN等に代表されるセラミックス粒子、MoSi、NiAl3、Nb3Al、FeCr、Mo2Fe等の金属間化合物、Co-Cr-Mo系合金、Fe-Mo系合金等の硬質合金から選択される。その添加量は面積比率で5%以上25%以下であれば、耐摩耗性を向上させることができる。添加量が5%未満では耐摩耗性の向上が得られない。また、添加量が25%を越えると、耐摩耗部品と摺動する相手側の部

【0023】また、焼結合金の潤滑性を向上させるためには、 $MoS_2$ 、 $WS_2$ 、 $CaF_2$ 等の潤滑性を有する粒子を混合法によって適宜添加すればよい。その添加量としては、面積比率で1%以上10%以下であることが有効である。添加量が1%未満では有効な潤滑性を得ることができない。添加量が10%を越えると、熱疲労、耐クリープ特性などの耐熱性が大幅に低下する。

材を摩耗させる。

【0024】この発明の製造方法においては、鉄ークロ ム系合金粉末を金型成形法によって部品ないしはそれに 近い形状に80~90%の理論密度比で成形する。得ら れた成形体は真空中または非酸化性雰囲気中で1150 ~1350℃の温度範囲で焼結される。真空中または非 酸化性雰囲気中で成形体を焼結する理由はクロム表面の 酸化の進行を防ぐためである。また、このとき得られる 焼結体の理論密度比は94%未満に抑える必要がある。 焼結体の密度比が94%を越えると、焼結体中に存在す る開気孔の量が急激に少なくなり、後工程において効率 的な窒化処理が困難になる。得られた焼結体は850~ 1200℃の範囲で500Torr以上の窒素雰囲気中 で加熱される。これにより、焼結体中の開気孔を利用し てその内部まで均一に窒素が浸入する。窒素の含有量は 原料粉末に含まれるクロムの量、窒化処理温度に依存す る。 .

【0025】このように窒化処理が施された焼結体は、その後必要に応じて焼入れ焼き戻し処理を行なうことにより、マトリックスの硬さ、析出窒化物の大きさや量を調整することができる。また、セラミックス、金属間化合物、硬質合金などの粉末を適宜、鉄ークロム系合金粉末に添加して出発原料を準備することにより、さらに耐摩耗性を向上させることができる。このとき添加される

粉末は、製造される耐摩耗部品に対して摺動する相手側の部材の硬さ等に応じてその種類、大きさ、量が適宜選択される。製造される耐摩耗部品に良好な熱伝導性等が要求される場合には、残留開気孔に銅などの合金を溶浸してもよい。

【0026】以上のように、この発明によれば、耐摩耗性、特に耐焼き付き性、耐熱性、耐酸化性に優れた耐摩耗部材の材料として焼結合金を提供することができる。 【0027】

## ) 【実施例】

## 実施例1

水アトマイズ法によってクロムの含有量が8、10、17、22、27、30重量%、残部が鉄である鉄ークロム系合金粉末(粒度-100メッシュ)を製造した。理論密度比が85%となるように、この粉末を金型中で成形した。その後、得られた成形体を真空中で温度1200℃で焼結した。引き続いて、その焼結体を600Torrの窒素雰囲気中で950~1200℃の範囲内の温度で窒化処理した。このように処理された焼結体を850~1100℃の範囲内の温度に再び加熱した後、油焼入れし、温度200℃で90分間焼き戻しする熱処理を施した。

【0028】このようにして得られた焼結体からリング 状試験片(外径23×内径20×高さ15mm)を削り 出し、スラスト式摩耗試験を行なった。また、10×1 0×55mmの大きさの試験片を削り出し、大越式摩耗 試験を行なった。さらに、高温 (500℃) での強度を 調べるために圧環試験を行なった。各摩耗試験において 相手側の部材としてはS45Cの熱処理材(硬さ:HR C49) を用いた。圧環試験においては、外径40m m、内径27mm、厚み10mmの試験片を直立させ、 回転防止の支えを行なうとともに、上方からクロスヘッ ドスピード 0.5 mm/分で圧力を加えて破断荷重を求 める方式を採用した。なお、比較材としてチル鋳鉄 (F C30) を用いて同様の試験を行ない、本発明材の特性 と比較検討した。焼き付き試験(スラスト式摩耗試 験)、大越式摩耗試験の条件はそれぞれ表1と表2に示 される。表3には各焼結体と比較材の特性が示されてい る。比摩耗量は大越式摩耗試験の結果を示しており、焼 付荷重はスラスト式摩耗試験の結果を示しており、圧環 強度は圧環試験の結果を示している。なお、表3におい て\*は本発明の比較例を示す。

[0029]

【表1】

潤滑条件	湿 式(作動油 スニソ51)
最終荷重 kg	50 STEP 5kg×1min
焼付条件	摩擦係数 μ > 0. 5
速 度 m/sec	3. 0
相手材	S 4 5 C (4 9 H R C)

[0030]

\*【表2】

潤滑条件	乾 式
最終荷重 kg	3. 2
速 度 m/sec	3. 8 1
摩擦距離 m	2 0 0
相手材	S 4 5 C (4 9 H R C)

[0031]

※ ※【表3】

No.	組 成	理論密度比 (%)	窒素含有量 (w t %)	硬 さ (Hv)	比摩耗量 (×10 <sup>8</sup> mm²/kg)	田環強度 (kg/mm²)	焼付荷重 (kg)
* 1	Fe-8Cr	8 7	0. 04	480	3 6	122	218
2	Fe-10Cr	8 8	0. 11	550	2 3	134	260
3	Fe-17Cr	91	0. 42	620	18	146	318
4.	Fe-22Cr	9 2	0. 62	690	16	158	341
5	Fe-27Cr	9 2	0. 84	720	15	,166	351
<b>*</b> 6	Fe-30Cr	9 i	1. 02	740	1 6	168	360
7	比較材		-	680	20	8 8	184

【0032】以上の結果より、クロム量が増加するに従 って、固溶可能な窒素量は増加し、それに従って硬さ、 耐摩耗性が向上する。クロム量が10重量%未満である 50 と、窒素の固溶量はあまり増加せず、硬さ、耐摩耗性も

と、固溶窒素量が急激に少なくなり、実用上、耐摩耗性 に問題が生ずる。また、クロム量が27重量%を越える

10

向上しない。したがって、焼結合金に含まれるクロム量 は10~27重量%の範囲内に限定される。

## 【0033】実施例2

実施例1において作製された試料No.3のクロムを17重量%含有する鉄ークロム合金粉末にCo-Cr-Mo硬質合金粉末を添加量0~20重量%の範囲内で混合した。実施例1と同様にして、この混合粉末を成形し、得られた成形体を焼結した。その後、得られた焼結体に\*

\*窒化処理を施した後、さらに熱処理を施した。このようにして得られた焼結合金の特性を実施例1と同様な方法により評価した。その結果は表4に示される。表4によれば、硬質粒子の添加が摩耗量の改善、すなわち耐摩耗性のさらなる向上に特に有効であることが理解される。なお、表4において\*は本発明の比較例を示している。【0034】

【表4】

No.	添加量 (w t %)	面積比率(%)	窒素含有量 (w t %)	硬 さ (Hv)	比摩耗量 (×10°mm²/kg)	圧環強度(kg/mg²)	焼付荷重 (kg)
*8	.0	0	0. 42	480	3 6	146	318
9	5	8. 3	0. 48	550	2 3	138	311
10	1 0	16.7	0. 51	620	1 8	122	319
11	15	24.9	0. 54	690	1 6	105	317
*12	2 0	33.2	0. 56	740	1 2	98	3 1 9

#### 【0035】実施例3

実施例1で作製した試料No.3のクロムを17重量% 含有する鉄ークロム合金粉末と、実施例2で作製した試料No.10のCo-Cr-Mo硬質合金粉末を10重量%添加した混合粉末とにそれぞれ、さらにCaF2粉末を2重量%添加した粉末を出発原料として用いて実施例1と同様に成形、焼結、窒化処理、熱処理を行ない、焼結合金を得た。得られた各焼結合金の特性を実施例1%

※と同様の方法により評価した。その結果は表5に示される。表5によれば、潤滑性の粒子としてCaF2粉末を添加することにより焼き付き荷重がさらに改善されることが理解される。なお、2重量%のCaF2粉末の添加は、得られた焼結合金のマトリックス中において面積比率で6.3%の相を形成した。

[0036]

【表5】

No.	組 成	理論密度比 (%)	窒素含有量 (w t %)	硬 さ (Hv)	比摩耗量 (×10 <sup>8</sup> ma <sup>1</sup> /kg)	圧環強度(kg/mm²)	焼付荷重 (kg)
13	17Cr +2CaF <sub>2</sub>	8 7	0. 04	480	3 6	118	3 4 8
14	17Cr+10硬質 +2CaF <sub>2</sub>	8 8	0. 11	550	2 3	108	360

#### 【0037】実施例4

実施例 2 で作製した試料No. 10 のFe-17 重量% C r 合金粉末にC o -C r -M o 硬質合金粉末を10 重 量%添加した混合粉末を用いて、外径 40 × 内径 27 × 高さ 10 m mの大きさのリング状の成形体を作製した。 その後、実施例 1 と同じ条件でこの成形体を焼結し、得られた焼結体に窒化処理、熱処理を施した。このようにして作製された素材をバルブシートに加工した。このバルブシートを 2000 c c ディーゼルエンジンのヘッドの底面に絞り代 80  $\mu$  m の条件で圧入した。その後、4

000 r. p. m.  $\times 400$  H r の条件でエンジン耐久 試験を行なった。パルプシート材としての耐熱性、耐クリープ性、耐摩耗性、耐酸化性のめやすとして耐久試験 後のエンジンヘッドからの抜き去り力、耐酸化性のめやすとして耐久試験後での酸化増量、耐摩耗性の評価としてパルプ当たり面の摩耗量(寸法変化)を測定し、評価した。その結果は表6に示される。なお、比較材として Fe-2 重量%Ni-5 重量%Co-1 重量%Cr-6 重量%Mo-0. 8 重量%C の組成の焼結材を用いた。

50 表6に示される結果から、本発明材はバルブシート用耐

11

摩耗性焼結合金として適していることが理解される。

\*【表6】

[0038]

\*

材料	抜き去り力(kg)	酸化增量(%)	摩擦量(μm)
発明材	7 5 0	0.18	2 5
比較材	4 8 0	0.67	198

12